

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-289654

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月19日

G 03 C 7/392
7/38
7/392

A 8910-2H
7915-2H
B 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全37頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 平2-92719

⑰ 出 願 平2(1990)4月6日

⑱ 発 明 者 山 崎 力 正 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者 中 山 憲 卓 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 岩間 芳雄

明 細 書

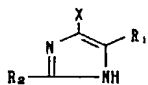
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式〔C-I〕で表されるシアンカブラーの少なくとも1種と、下記一般式〔A-I〕、一般式〔A-II〕及び一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも2種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

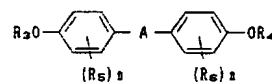
一般式〔C-I〕



〔式中、R₁及びR₂は各々、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を介して、イミダゾール環に結合する有機基を表す。Xは水素原子又は

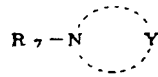
発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

一般式〔A-I〕



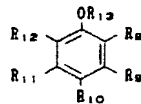
〔式中、R₃及びR₄はそれぞれ、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。R₃及びR₄はそれぞれ、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニル基、スルホンアミド基又はヒドロキシ基を表す。m及びnはそれぞれ、0～4の整数を表し、mが2～4の整数であるとき、それぞれのR₃は同じであっても異なってもよい。またnが2～4の整数であるとき、それぞれのR₄は同じであっても異なってもよい。Aは2価の連結基を表す。〕

一般式〔A-II〕



〔式中、R₇は脂肪族基、アリール基を表し、Yは窒素原子と共に5～8員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。〕

一般式〔A-III〕



〔式中、R₁₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテ

ロ基又は $\begin{array}{c} \diagup R_{13}' \\ | \\ -Si- \\ | \\ \diagdown R_{13}'' \end{array}$ を表す。ここでR₁₃'、

R₁₃'及びR₁₃''は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケノキシ基又はアリ

ールオキシ基を表す。

R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子又は-O-R₁₄を表す。ここでR₁₄はR₁₃で表した基と同一の基を表す。また、R₁₃とR₈とが互いに結合して5員環、6員環又はスピロ環を形成してもよく、R₈とR₉又はR₉とR₁₀とが互いに結合して5員環、6員環又はスピロ環を形成してもよい。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は色再現性及び画像保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

ハロゲン化銀カラー写真感光材料では、一般に感光性ハロゲン化銀乳剤及び酸化された発色現像

主薬と反応して色素を形成する、いわゆる色素形成カプラーが用いられる。

このうちシアンカプラーとしては、これまでフェノール類或いはナフトール類が多く用いられ、これらは例えば米国特許第2,369,929号明細書、同第2,423,730号明細書、同第2,474,293号明細書、同第2,772,162号明細書、同第2,895,826号明細書、特開昭56-65134号等明細書に記載されている。

しかし、フェノール類およびナフトール類から得られるシアン色素画像には色再現上大きな問題があった。つまり、これらのシアン発色色素においては、吸収スペクトルの短波長側の切れが悪く、グリーン部また一部ブルー部にも不要な吸収、すなわち不整吸収を持っている。そこで、この問題を解決するために、従来ネガフィルムにおいてはカラードカプラーによるマスキングにより不整吸収の補正が行われているが、感度低下を引き起こし好ましくない。又、リバーサル感材やカラーペーパーの場合、補正手段がなく色再現性をかなり

悪化させているのが現状である。

この問題を解決する技術の一つとして、英国特許第1,545,507号明細書に記載されたジフェニルイミダゾール母核を有するカプラーが挙げられる。このカプラーから形成される色素は、吸収はシャープであるが安定化のためにモルダントを必要とし、更に現像主薬がアミノフェノールであるため好ましくない。又、現像主薬としてフェニレンジアミンを用いた例も欧州特許第249,453号により提案されている。このカプラーから形成される色素は、吸収がシャープでグリーン部に不整吸収が少なく、分子吸光係数が大きいという利点を有しているが、画像保存性が十分でなく、特に耐光性が劣るため、実用されるまでに至っていない。

また最近、印刷製版の分野で簡便、安価、短時間などのメリットからハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、カラー感光材料という）を用いた校正システム（所謂カラーブーフ）が行われている。

カラー感光材料（カラーペーパー）をカラーブ

ルーフとして用いる場合、イエロー、マゼンタ及びシアンカラーから形成される単色が印刷インキのイエロー、マゼンタ及びシアンと色調が異なるため、印刷インキの色を忠実に再現するのが困難である。

ジフェニルイミダゾール母核を有するカラーから形成される色素は、吸収はシャープであり、印刷インキのシアン色に近く、良好なレベルに再現できるが、耐光性が著しく劣るため、カラーブルーとしての実用化は困難であった。

〔発明の目的〕

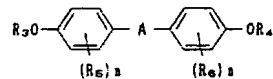
本発明は上記の実情に鑑みて為されたものであり、本発明の第1の目的は、シアン色素画像の分光吸収がシャープで不正吸収が少なく、色再現性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、シアン色素画像の耐光性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、印刷インキに近似した

基を表す。]

一般式〔A-I〕



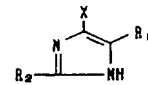
〔式中、 R_3 及び R_4 はそれぞれ、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。 R_s 及び R_e はそれぞれ、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニル基、スルホンアミド基又はヒドロキシ基を表す。 m 及び n はそれぞれ、0～4の整数を表し、 m が2～4の整数であるとき、それぞれの R_s は同じであっても異なってもよい。また n が2～4の整数であるとき、それぞれの R_e は同じであっても異なってもよい。 A は2価の連結基を表す。]

色調再現性を有し、耐光性が改善されたカラー感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

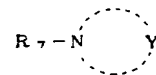
本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式〔C-I〕で表されるシアンカラーの少なくとも1種と、下記一般式〔A-I〕、一般式〔A-II〕及び一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも2種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成される。

一般式〔C-I〕



〔式中、 R_1 及び R_2 は各々、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を介して、イミダゾール環に結合する有機基を表す。 X は水素原子又は発色現像主薬の酸化物との反応により離脱しうる

一般式〔A-II〕



〔式中、 R_7 は脂肪族基、アリール基を表し、 Y は窒素原子と共に5～8員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。]

一般式〔A-III〕



〔式中、 R_{13} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテ

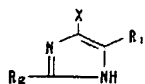
ロ基又は $-Si-R_{13}'$ を表す。ここで R_{13}' 、 R_{13}'' 及び R_{13}''' は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケノキシ基又はアリ

ールオキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子又は $-O-R_{14}$ を表す。ここで R_{14} は R_{13} で表した基と同一の基を表す。また、 R_{12} と R_9 とが互いに結合して5員環、6員環又はスピロ環を形成してもよく、 R_9 と R_{10} 又は R_9 と R_{10} とが互いに結合して5員環、6員環又はスピロ環を形成してもよい。]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る一般式〔C-I〕



で表されるシアンカブラーにおいて、 R_1 および

オクチルオキシ-5- α -オクチルフェニルスルホンアミド)フェニルスルホンアミド)エチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、2,4-ジクロロフェニル基、2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル基、2-アセトアミドフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-ブタンアミドフェニル基、2-(N,N-ジメチルスルファモイルアミノ)フェニル基、2-(4-ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド)フェニル基、2-[2-(2,4-ジ- α -アミルフェノキシ)ヘキサアミド]フェニル基、2-(2-オクチルオキシ-5- α -オクチルフェニルスルホンアミド)フェニル基、4-カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基等)、複素環基(例えば、4-ピリジル基、2-ベンゾイミダゾリル基等)、シアノ基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。

R_2 は各々、炭素原子、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を介してイミダゾール環に結合する有機基を表す。

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

上記 R_1 および R_2 が表す炭素原子を介してイミダゾール環に結合する有機基としては、アルキル基(例えば、メチル基、 α -プロピル基、 α -ブチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、3-(4-アミノフェニル)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フェノキシプロピル基、2-ヘキシルスルホンエチル基、3-[4-(4-ドデシルオキシベンゼン)スルホンアミドフェニル]プロピル基、1-メチル-2-[(2-オクチルオキシ-5- α -オクチルフェニル)スルホンアミドフェニル]エチル基、1-メチル-2-[2-オクチルオキシ-5-(2-オクチルオキシ-5- α -オクチルフェニルスルホンアミド)フェニルスルホンアミド]エチル基、2-[2-オクチルオキシ-5-(2-

窒素原子を介してイミダゾール環に結合する有機基としては、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、2,4-ジ- α -アミルフェノキシアセトアミド基、2,4-ジクロロベンズアミド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、 α -ブトキシカルボニルアミノ基等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、4-ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-4-テトラデカンアミドアニリノ基等)、ウレイド基(例えば、N-メチルウレイド基、N- α -ブチルウレイド基、N-フェニルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジエチルスルファモイルアミノ基、N-フェニルスルファモイルア

酸素原子を介してイミダゾール環に結合する有機基としては、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、2-クロロエトキシ基、2-シアノエトキシ基、2-ブタンスルホニルエトキシ基等）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2, 4-ジクロロフェノキシ基、4-(2-エチルヘキサノアミド)フェノキシ基等）、シリロキシ基（例えば、トリメチルシリロキシ基、ジメチルフェニルシリロキシ基、ジメチル-*tert*-ブチルシリロキシ基等）、複素環オキシ基（例えば、テトラヒドロピラニルオキシ基、3-ピリジルオキシ基、2-(1, 3-ベンゾイミダゾリ

硫黄原子を介してイミダゾール環に結合する有機基としては、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、3-（4-（4-ドデシルオキシベンゼン）スルホンアミドフェニル）プロピルチオ基、4-（2-ブトキシ-5-ヒオキタルフェニルスルホンアミド）ベンジルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、2-ナフチルチオ基、2,5-ジクロロフェニルチオ基、4-ドデシルフェニルチオ基、2-ブトキシ-5-ヒオキタルフェニルチオ基等）、複素環チオ基（例えば、2-ピリジルチオ基、2-（1,3-ベンゾオキサゾリル）チオ基、1-ヘキサデシル-1,2,3,4-テトラゾリル-5-チオ基、1-（3-N-オクタデシルカルバモイル）フェニル-1,2,3,4-テトラゾリル-5-チオ基等）等が挙げられる。

Xの表す発色現像主薬の酸化体との反応により

c1ccc(cc1)C(=N)Nc2cc()cc2*N1C(=N)C(=N1)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=CC=C3
$$R_{26}-L-\text{N}=\text{C}(\text{X})-\text{CH}(\text{NH})-\text{C}_6\text{H}_4-(R_{22})_n$$

1

基を表し、 L は酸素原子または硫黄原子を表し、 n は0～5の整数を表す。 X は前記一般式〔C—I〕における X と同義である。

次に一般式〔C—I a〕の化合物について更に詳しく説明する。一般式〔C—I a〕において、 R_{21} および R_{22} で表される置換基は特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子ならびにシアノ、ニトロ、カルボキシ、アルキル、アルコキシ、カルバモイル、スルファモイル、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、 $-NHCOOR_{26}$ 、

$-NH SO_2 R_{26}$ 、 $-NH COOR_{26}$

$-NH CON < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 、 $-NH SO_2 N < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 等の

各基を挙げることができる。（ R_{26} はアルキル基、アリール基等を表し、 R_{27} は水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。これらアルキル基、アリール基等は置換基を有していてもよい。）

上記 R_{21} および R_{22} で表されるアルキル基とし

カルバモイル基、フェニルカルバモイル基や置換されたフェニルカルバモイル基等の置換あるいは非置換のアリールカルバモイル基が挙げられる。

また、スルファモイル基についても同様に、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ドデシルスルファモイル基等の非置換アルキルスルファモイル基、ドデシロキシプロピルスルファモイル基等の置換アルキルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基や種々の置換されたフェニルスルファモイル基等の置換あるいは非置換のアリールスルファモイル基が挙げられる。

また、アシル基としては、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ブタンシルホニル基、ベンゼンシルホニル基等；

アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ラウロイルオキシ基、ブタンシルホニルオキシ基等；

アルコキシカルボニル基としては、例えば、エトキシカルボニル基、 i -プロピルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基

では、炭素原子数1～22の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられる。これらのアルキル基にはシクロヘキシル基等のシクロアルキル基も包含され、また置換されていてもよい。

また、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、炭素原子数1～22のアルコキシ基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素原子数1～22の直鎖または分岐のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、 i -プロピルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。これらアルコキシ基は、置換基を有するものであってもよい。

カルバモイル基としては、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基の様な非置換のアルキルカルバモイル基、ブチロキシプロピルカルバモイル基、ドデシロキシプロピルカルバモイル基等の置換アルキル

等；

が挙げられる。

$-NHCOOR_{26}$ 基は炭素原子数1～22のアルキルアミド基を表し、非置換アルキルアミド基の代表例としては、アセトアミド基、ブタンアミド基、ラウリルアミド基、ステアリルアミド基等が挙げられる。また、アルキルアミド基はシクロヘキサンカルボンアミド基の様な脂環式アミド基でもよく、また、2-エチルヘキサンアミド基の様な分岐構造でもよく、また不飽和結合を含んでいるアルキルアミド基でもよい。置換アルキルアミド基の代表例としては、モノクロロアセトアミド基、トリクロロアセトアミド基、パーフルオロブタンアミド基等のハロゲン置換アルキルアミド基や、 m -ペンタデシルフェノキシアセトアミド基、 α -(2,4-ジ- t -アミルフェノキシ)ブタンアミド基、 α -(2,4-ジ- t -アミルフェノキシ)アセトアミド基、 o -クロロフェノキシミリスチン酸アミド基の如きフェノキシ置換アルキルアミド基等が挙げられる。

また、 $-NHCOOR_{26}$ 基はアリアルアミド基を表し、非置換のアリアルアミド基の代表例としては、ベンツアミド基、ナフトアミド基等が、また置換アリアルアミド基の代表例としては、*p*-トールチルベンツアミド基、*p*-メチルベンツアミド基等のアルキル置換ベンツアミド基、*p*-メトキシベンツアミド基、*o*-ドデシルオキシベンツアミド基等のアルコキシ置換ベンツアミド基、*p*-アセトアミドベンツアミド基、*m*-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド)ベンツアミド基等のアミド置換ベンツアミド基、*o*-ヘキサデカンスルホンアミドベンツアミド基、*p*-ブタンスルホンアミドベンツアミド基等のスルホンアミド置換ベンツアミド基等が挙げられる。

$-NHCOOR_{26}$ 基は炭素原子数1~22の置換または非置換アルコキシカルボニルアミノ基を表し、代表例としては、エトキシカルボニルアミノ基、*i*-プロポキシカルボニルアミノ基、オクチルオキシカルボニルアミノ基、デシルオキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニルアミノ

基等が挙げられる。

また、 $-NHCOOR_{26}$ はアリアルオキシカルボニル基も表し、代表例としてはフェノキシカルボニル基が挙げられる。

$-NHCON < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 基はカルバモイルアミノ基を表し、代表例としては、ジメチルカルバモイルアミノ基、ジエチルカルバモイルアミノ基等が挙げられる。

$-NH SO_2 R_{26}$ 基はアルキルスルホンアミド基またはアリアルスルホンアミド基を表す。

アルキルスルホンアミド基としては、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基等の炭素原子数1~22の非置換アルキルスルホンアミド基、ベンジルスルホンアミド基の様な置換アルキルスルホンアミド基等が挙げられる。

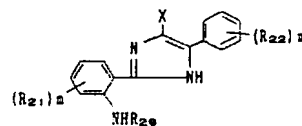
アリアルスルホンアミド基としては、ベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基

等の非置換アリアルスルホンアミド基、または*p*-トルエンスルホンアミド基、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホンアミド基、*p*-ドデシルベンゼンスルホンアミド基等のアルキル置換ベンゼンスルホンアミド基、*p*-ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド基、ブチルオキシベンゼンスルホンアミド基等のアルコキシ置換ベンゼンスルホンアミド基などの置換アリアルスルホンアミド基を挙げることができる。

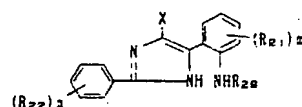
$-NH SO_2 N < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 基はスルファモイルアミノ基を表し、代表例としては、ジメチルスルファモイルアミノ基、ジブチルスルファモイルアミノ基等のジアルキルスルファモイルアミノ基が好ましい。

一般式〔C-I a〕で表される化合物の中、好ましい化合物として下記一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕が挙げられる。

一般式〔C-I d〕



一般式〔C-I e〕



一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕において、 R_{21} 、 R_{22} 、 X および n は一般式〔C-I a〕における R_{21} 、 R_{22} 、 X および n と、それぞれ同義である。 m は0~4の整数を表す。 R_{26} はアルキル基、アリアル基、 $-COR_{26}$ 、 $-SO_2R_{26}$ 、

$-CON < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 、 $-COOR_{26}$ または

$-SO_2N < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ を表す。

R_{26} で表されるアルキル基としては、炭素原子数 1~32の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基等のシクロヘキシル基も包含する。また、これらのアルキル基は置換されていてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、炭素原子数 1~22のアルコキシ基等を代表的に挙げることができる。

R_{26} で表されるアリール基としてはフェニル基が好ましく、フェニル基はニトロ基、アミド基、スルホンアミド基等で置換されてもよい。

また、 $-NHR_{26}$ が $-NHCOOR_{26}$ 基、 $-NHCOOR_{26}$ 基、 $-NHHSO_2R_{26}$ 基、

$-NHCON < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 基、 $-NHHSO_2N < \begin{smallmatrix} R_{26} \\ R_{27} \end{smallmatrix}$ 基

で表される場合、 R_{26} および R_{27} は一般式〔C-

一般式〔C-I b〕において R_{22} 、Xおよびnは前記一般式〔C-I a〕における R_{22} 、Xおよびnと、それぞれ同義であり、 R_{23} および R_{24} は各々、水素原子、アルキル基またはアリール基である。また、 R_{23} と R_{24} は互いに結合して複素環を形成するものであってもよい。

R_{23} または R_{24} で表されるアルキル基、アリール基としては、前記一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕において説明したアルキル基、アリール基を具体的に挙げることができる。

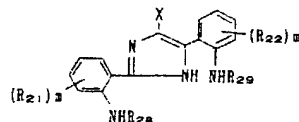
R_{23} と R_{24} が結合して形成される複素環は5員または6員のものが好ましく、これら複素環は置換基を有してもよく、更に炭素環と縮合していてもよい。

一般式〔C-I b〕で表される化合物の中、より好ましい化合物として一般式〔C-I b〕において R_{12} の中の1つが $-NHR_{26}$ で表される基であり、かつイミダゾール環に対してo位に存在する一般式〔C-I g〕で表される化合物が挙げられる。

I a)における R_{26} および R_{27} と、それぞれ同義である。

一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕で表される化合物の中、更に好ましいものとして一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕において R_{22} の中の1つが $-NHR_{26}$ で表される基であり、かつイミダゾール環に対しo位に存在する一般式〔C-I f〕で表される化合物が挙げられる。

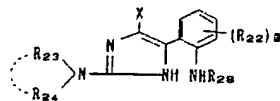
一般式〔C-I f〕



式中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{26} 、Xおよびmは一般式〔C-I d〕におけるものと、それぞれ同義であり、 R_{26} は R_{26} と同義である。 $-NHR_{26}$ 基の存在により、発色色素の吸収だけでなく耐熱性がより優れたものとなる。

次に一般式〔C-I b〕の化合物について更に詳しく説明する。

一般式〔C-I g〕



式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} およびXは、前記一般式〔C-I b〕における R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} およびXと、それぞれ同義であり、 R_{26} およびmは、前記一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕における R_{26} およびmと、それぞれ同義である。

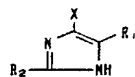
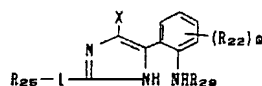
次に一般式〔C-I c〕の化合物について更に詳しく説明する。一般式〔C-I c〕において、 R_{22} 、Xおよびnは、前記一般式〔C-I a〕における R_{22} 、Xおよびnと、それぞれ同義であり、 R_{25} は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。

R_{25} で表されるアルキル基、アリール基としては、前記一般式〔C-I d〕および〔C-I e〕において説明したアルキル基、アリール基を具体

的に挙げることができる。

R₂₅で表される複素環基としては5員または6員のもものが好ましく、具体的には2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ベンゾイミダゾリル基、3,5-ジメチル-1-ピラゾリル基、4-モルホリノ基、3,5-ジメチル-2-フリル基、2,4-ジメチル-5-チアゾリル基、2-アセトアミド-4-メチル-5-ピリミジニル等の基が挙げられる。

一般式(C-I c)で表される化合物の中、より好ましい化合物として一般式(C-I c)においてR₂₂の1つが-NHR₂₆で表される基であり、かつイミダゾール環に対してo位に存在する一般式(C-I h)で表される化合物が挙げられる。一般式(C-I h)



化合物	X	R ₁	R ₂
C-1	-H		
C-2	-Cl		
C-3	-H		
C-4	-Cl		
C-5	-H		

式中、R₂₂、R₂₅、LおよびXは、前記一般式(C-I c)におけるR₂₂、R₂₅、LおよびXと、それぞれ同義であり、R₂₆およびmは前記一般式(C-I d)および(C-I e)におけるR₂₆およびmと、それぞれ同義である。

以下に本発明に用いられるシアンカブラーの代表的具体例を示すが、本発明はこれによって限定されない。

以下余白

化合物	X	R ₁	R ₂
C-6	-S-		
C-7	-Cl		
C-8	-Cl		
C-9	-Cl		
C-10	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-11	-Cl		
C-12	-H		
C-13	-Cl		
C-14	-Cl		
C-15	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-16	-Cl		
C-17	-Cl		
C-18	-Cl		
C-19	-Cl		
C-20	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-21	-H		
C-22	-Cl		
C-23	-Cl		
C-24	-Cl		
C-25	-H		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-26	-H		
C-27	-H		
C-28	-Cl		
C-29	-Cl		
C-30	-Cl		
C-31	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-32	-Cl		
C-33	-Cl		
C-34	-Cl		
C-35	-Cl		
C-36	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-41	-Cl		
C-42	-H		
C-43	-Cl		
C-44	-Cl		
C-45	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-37	-Cl		
C-38	-Cl		
C-39	-Cl		
C-40	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-46	-Cl		
C-47	-Cl		
C-48	-Cl		
C-49	-Cl		
C-50	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-51	-Cl		
C-52	-Cl		
C-53	-Cl		
C-54	-Cl		
C-55	-Cl		
C-56	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-62	-S-		
C-63	-Cl		
C-64	-Cl		
C-65	-Cl		
C-66	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-57	-Cl		
C-58	-Cl		
C-59	-Cl		
C-60	-Cl		
C-61	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-67	-Cl		
C-68	-Cl		
C-69	-Cl		
C-70	-Cl		
C-71	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-72	-Cl		
C-73	-Cl		
C-74	-Cl		
C-75	-Cl		
C-76	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-82	-Cl		
C-83	-S-		
C-84	-Cl		
C-85	-Cl		
C-86	-Cl		
C-87	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-77	-Cl		
C-78	-Cl		
C-79	-Cl		
C-80	-Cl		
C-81	-Cl		

化合物	X	R ₁	R ₂
C-88	-Cl		
C-89	-Cl		
C-90	-Cl		
C-91	-Cl		
C-92	-Cl		
C-93	-H		

化合物 X	R ₁	R ₂
C-115 -H		
C-116 -H		
C-117 -H		
C-118 -H		
C-119 -Cl		

化合物 X	R ₁	R ₂
C-120 -H		
C-121 -H		
C-122 -Cl		
C-123 -Cl		
C-124 -Cl		

本発明のシアンカブラーは、ヘミッシュ・ベリヒテ (Chemische Berichte), 34巻, 639 ~ 642 頁 (1901 年) に記載の方法に準じて、また、特願昭 61-261488 号、同 62-134144 号、同 62-211067 号、同 62-227476 号等に記載の方法に従って合成することができる。

本発明の一般式 [C-I] で表されるシアンカブラーは、通常ハロゲン化銀 1 モル当り 2×10^{-3} モル 8×10^{-3} モル、好ましくは 1×10^{-2} モル 5×10^{-3} モルの範囲で用いることができる。又、本発明のカブラーは他の種類のシアンカブラーと併用することもできる。

本発明のシアンカブラーをハロゲン化銀乳剤層に含有させる方法としては、種々の方法が用いられるが、高沸点有機溶媒で本発明のシアンカブラーを溶解し、分散することができ、このとき高沸点有機溶媒を単独で用いてもよいし、又 2 種以上の高沸点有機溶媒を併用し、更に必要に応じて低沸点有機溶媒、水溶性有機溶媒、水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマー化合物などを併用しても

よい。

具体的には、本発明のシアンカブラーを必要に応じて他の化合物と共に、高沸点有機溶媒を用い、必要に応じて低沸点及び/又は水溶性有機溶媒を併用して及び/又は更に必要に応じて水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマー化合物を同時に溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする赤感性ハロゲン化銀乳剤層中に添加することが好ましい。

高沸点溶媒としては、現像主薬の酸化体と反応しないリン酸エステル、フタル酸エステル、フェノール誘導体、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点 150℃ 以上の有機溶媒が好ましい。

又、高沸点溶媒と併用される低沸点有機溶媒としては、例えば酢酸エチル、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン等の沸点 30 ~ 150℃ のものが挙げられる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料がフルカラーの感光材料として用いられる場合は、本発明に係るシアンカブラー以外にマゼンタカブラー、イエローカブラーが用いられる。このときのマゼンタカブラー、イエローカブラーとしては、特に制限がなく当業界公知のものが使用できる。

マゼンタカブラーとしては、例えば5-ヒラゾロン系、ヒラゾロベンツイミダゾール系、ヒラゾロアゾール系、開鎖アシルアセトニトリル系カブラーを用いることができる。

イエローカブラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カブラーを用いることができ、これらにはベンゾイルアセトアニリド系及びヒバロイルアセトアニリド系化合物等が含まれる。

次に前記一般式〔A-I〕について説明する。

前記一般式〔A-I〕において、 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクタデシル基を挙げることができる。またシクロアルキル基としては、

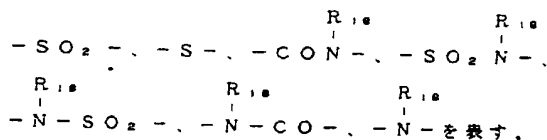
例えばシクロヘキシル基を、アルケニル基としては、例えばエテニル基、アリル基を、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

R_3 及び R_4 で表されるハロゲン原子としては、例えば弗素、塩素、臭素原子を、アルキル基としては、例えば炭素原子数1~22の直鎖、分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクタデシル基）を、シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基を、アルケニル基としては、例えばアリル基を、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基を、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基を、アリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基を、アルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、ドデシルチオ基を、アリールチオ基としては、例えばフェニルチオ基を、アシルアミノ基としては、例えばアセトアミド基、ベンズアミド基を、スルホンアミド基としては、例えばメタ

ンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基を、アシル基としては、例えばアセチル基、ベンゾイル基を、スルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基を挙げることができる。

以上に挙げた基は、それぞれ他の置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基及びスルファモイル基等が挙げられる。

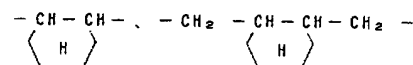
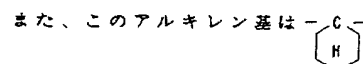
Aは2価の連結基を表し、詳しくはアルキレン基、



を表す。 R_{10} は水素原子又はそれぞれ置換又は無置換の

アルキル基、フェニル基を表す。

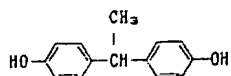
また、上記アルキレン基は1個又は複数個の、置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。



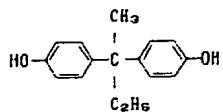
のようにアルキレン鎖そのものがシクロアルキル環を構成してもよい。

以下にこれらの化合物の代表的具体例を示すが、これによって本発明に使用する化合物が、限定されるものではない。

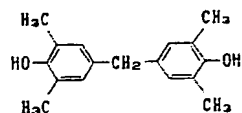
I-1



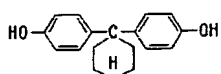
I-2



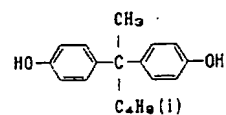
I-3



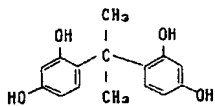
I-4



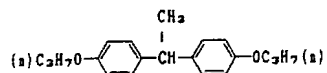
I-5



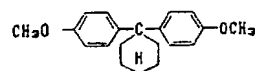
I-11



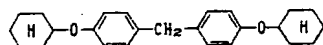
I-12



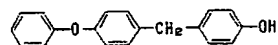
I-13



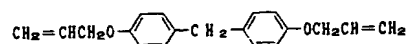
I-14



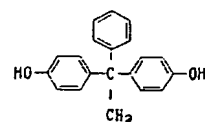
I-15



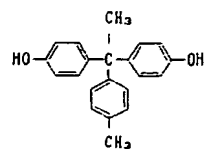
I-16



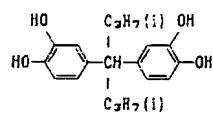
I-6



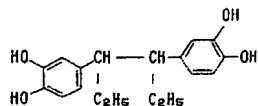
I-7



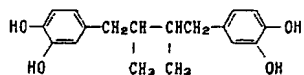
I-8



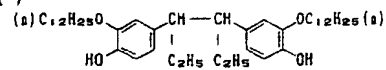
I-9



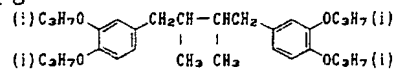
I-10



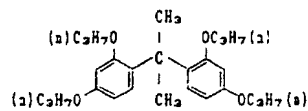
I-17



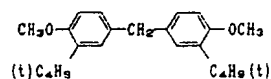
I-18



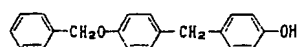
I-19



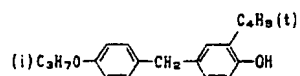
I-20



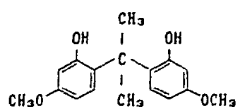
I-21



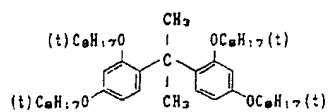
I-22



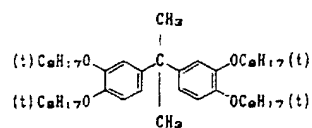
I-23



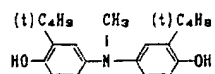
I-24



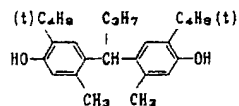
I-25



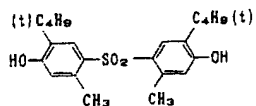
I-26



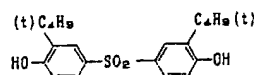
I-27



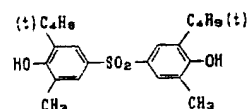
I-33



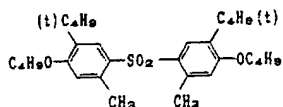
I-34



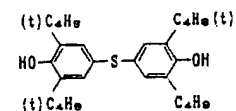
I-35



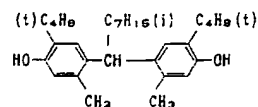
I-36



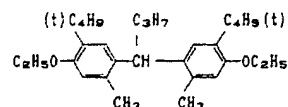
I-37



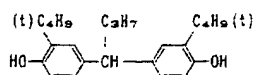
I-28



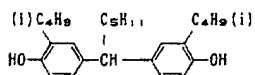
I-29



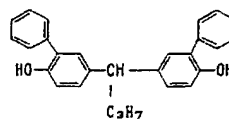
I-30



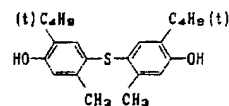
I-31



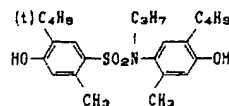
I-32



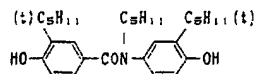
I-38



I-39



I-40



以下余白

次に、一般式〔A-Ⅱ〕で表される化合物について具体的に説明する。

前記一般式〔A-Ⅱ〕において、R₁は脂肪族基及びアリール基を表す。

脂肪族基は、直鎖のものであっても、分岐のあるものでもよく、又、環状をなすものであってもよい。又、飽和のものであっても、不飽和のものであってもよい。更に、これら脂肪族基は置換基を有していてもよい。

飽和脂肪族基としては、例えばメチル、エチル、ブチル、オクタル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族基としては、例えばエチニル、プロペニル基等を挙げることができる。

環状の脂肪族基としては、例えば置換基を有してもよい5～7員のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

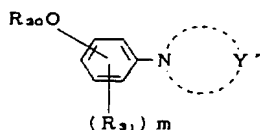
等が挙げられる。

また該複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。又、該複素環にはベンゼン環等の芳香族環が縮合していてもよい。

又、該複素環中の炭素原子がスビロ炭素原子となる場合も本発明に包含される。

一般式〔A-Ⅱ〕で表される化合物の中でも好ましいのは下記一般式〔A-Ⅱa〕で表される化合物である。

一般式〔A-Ⅱa〕



式中、R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有橋炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリスルホニル基を表し、R₁はベンゼン環に置

又、これらアリール基は置換基を有していてもよい。

上記脂肪族基及びアリール基の置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、カルボニル、カルバモイル、アシルアミノ、スルファモイル、スルホンアミド、カルボニルオキシ、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、ヒドロキシル、複素環、アルキルチオ、アリールチオ等の各基が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

一般式〔A-Ⅱ〕において、Yは窒素原子と共に5～8員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

該複素環には少なくとも2つのヘテロ原子を有するのが好ましい。この場合、少なくとも2つのヘテロ原子は互いに隣接することは好ましくない。

Yにより形成される5～8員の複素環としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ビリジン、チアモルホリン、イミダゾリジン、ホモピペラジン、4-スルホピペリジン

換可能な基を表す。mは0～4の整数を表す。mが2以上のとき、複数のR₁は同一であっても異なってもよく、R₁同志で環を形成してもよい。

Yは一般式〔A-Ⅱ〕におけるYと同義の非金属原子群を表す。

前記一般式〔A-Ⅱa〕において、R₁₀で表されるアルキル基としては炭素数1～24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、n-オクタル、ベンジル基等）が好ましい。

シクロアルキル基としては炭素数5～24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル基等）が好ましい。

アルケニル基としては炭素数3～24のアルケニル基（例えばアリル、2,4-ペンタジエニル基等）が好ましい。

アリール基としては例えばフェニル、ナフチル基等が挙げられる。

複素環基としては例えばビリジル、イミダゾリ

ル、チアゾリル基等が挙げられる。


アシル基としては例えばアセチル、ベンゾイル基等が挙げられる。

有橋炭化水素基としては、例えばビスクロ〔2.2.1〕ヘプタリ基等が挙げられる。

アルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

これらの各基は更に置換基を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子ならびにヒドロキシル、アルコキシ、アリール、アシルアミノ、スルホンアミド、アリールオキシ、アルキルチオ、カルバモイル、スルファモイル、アルキルスルホニル、ニトロ、シアノ、アリールスルホニル、カルボキシル、アミノ、アリールアミノ、アルキルアミノ、アルコキシカルボニル、アシル、アシルオキシ等の各基が挙げられ、アルキル基以外のR₂₀で表される基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

である。mが2以上のとき、R₂₁は同一であっても異なってもよく、R₂₁同志で環を形成してもよい。またR₂₁は-O R₂₀と結合して環を形成してもよい。

-O R₂₀は  に対して任意の位置にあることができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式〔A-II〕で表される化合物の代表例を示すが、本発明は、これら化合物に限定されるものではない。

以下余白

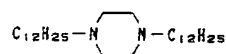
R₂₀として好ましいものはアルキル基である。

R₂₁で表されるベンゼン環に置換可能な基は特に制限されないが、代表的なものとして、ハロゲン原子ならびにアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド（例えばアルキルスルホンアミド、アリールスルホンアミド等）、アルコキシカルボニル、カルバモイル（例えばアルキルカルバモイル、アリールカルバモイル等）、ウレイド（例えばアルキルウレイド、アリールウレイド等）、スルファモイル（例えばアルキルスルファモイル、アリールスルファモイル等）、アミノ（置換アミノを含む）、スルホニル、ニトロ、シアノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、これらのうちR₂₁として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

R₂₁で表される基はさらに置換基を有していてもよい。

mは0～4の整数を表すが、好ましくは0～2

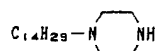
II-1



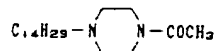
II-2



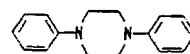
II-3



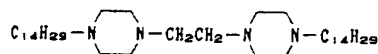
II-4



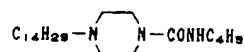
II-5



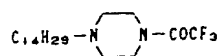
II-6



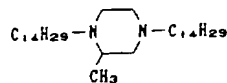
II-7



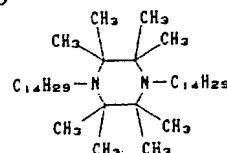
II-8



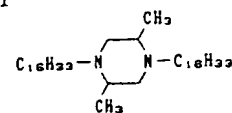
II-9



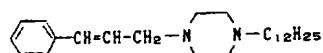
II-10



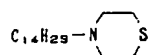
II-11



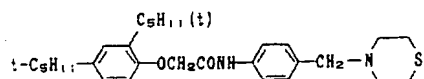
II-12



II-19



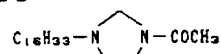
II-20



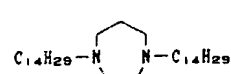
II-21



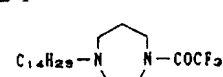
II-22



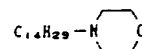
II-23



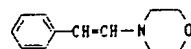
II-24



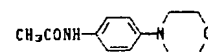
II-13



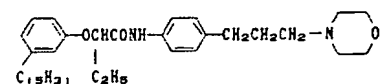
II-14



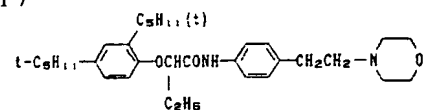
II-15



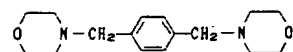
II-16



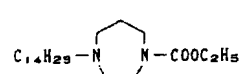
II-17



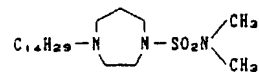
II-18



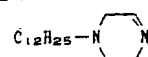
II-25



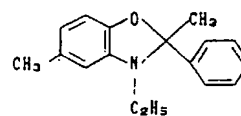
II-26



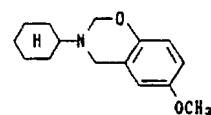
II-27



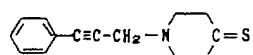
II-28



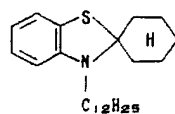
II-29



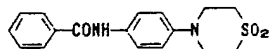
II-30



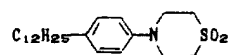
II-31



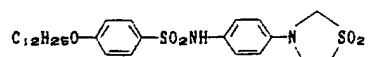
II-32



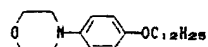
II-33



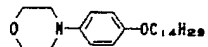
II-34



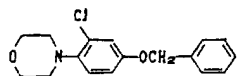
II-40



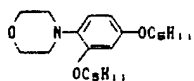
II-41



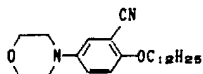
II-42



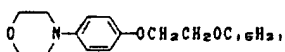
II-43



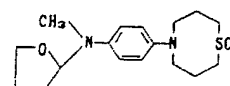
II-44



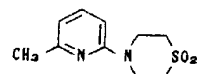
II-45



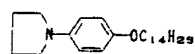
II-35



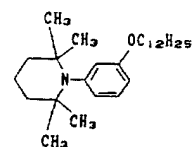
II-36



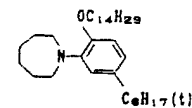
II-37



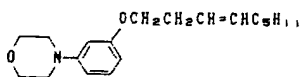
II-38



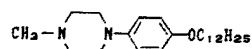
II-39



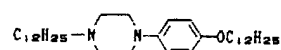
II-46



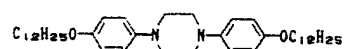
II-47



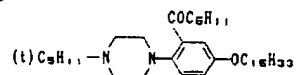
II-48



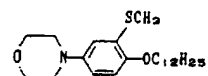
II-49



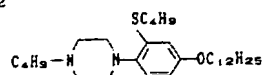
II-50



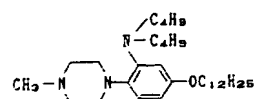
II-51



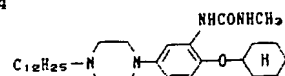
II-52



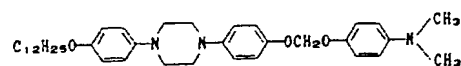
II-53



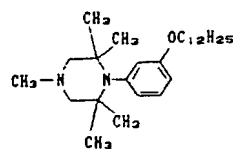
II-54



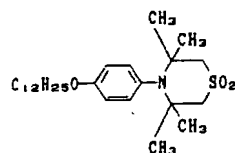
II-55



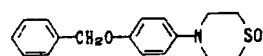
II-56



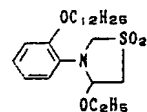
II-62



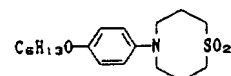
II-63



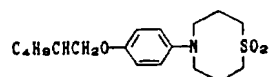
II-64



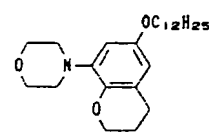
II-65



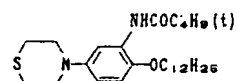
II-66



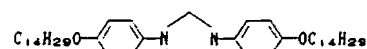
II-57



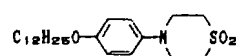
II-58



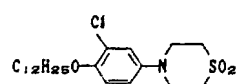
II-59



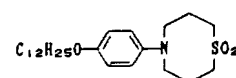
II-60



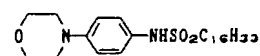
II-61



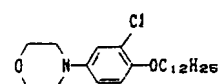
II-67



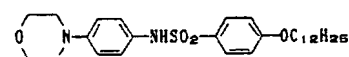
II-68



II-69



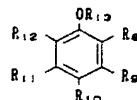
II-70



以下余白

次に一般式〔A-Ⅲ〕で表される化合物について具体的に説明する。

一般式〔A-Ⅲ〕



R₁₃で表されるアルキル基としては、炭素数1乃至24の直鎖又は分岐のアルキル基、例えばメチル、エチル、i-プロピル、t-ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシル、ベンジル等の各基が挙げられる。

R₁₃で表されるシクロアルキル基としては、炭素数5乃至24のシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等の各基が挙げられる。

R₁₃で表されるアルケニル基としては、炭素数2乃至24のアルケニル基、例えばエテニル、プロペニル、ブテニル、オクテニル、デセニル、オレイル等の各基が挙げられる。

様の基を挙げることができる。

ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素、沃素の各原子が挙げられる。

アシルアミノ基としては、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等の基が挙げられる。

スルホンアミド基としては、例えばメチルスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等の基が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアルキルチオ基を構成するアルキル成分としては前述のアルキル基と同じものが挙げられる。

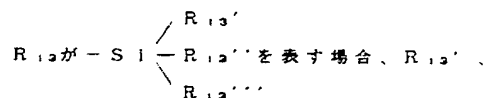
アリールチオ基を構成するアリール成分としては前述のアリール基と同じものが挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル等の基が、アリールオキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基が挙げられる。

一般式〔A-Ⅲ〕において、各置換基の内、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘ

R₁₃で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁₃で表されるヘテロ環基としては5～8員環が好ましく、例えばピロリジニル、ピペリジル、ピペラジニル、モルホリニル、ビリジル、チアモルホリニル、イミダゾリジニル、チアゾリジニル、ホモビペラジニル、4-スルホビペリジル等の各基が挙げられる。



R_{13'}、R_{13''}、R_{13'''}で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、R₁₃で説明したと同様の基を挙げることができ、アルコキシ基、アルケノキシ基又はアリールオキシ基を構成するアルキル、アルケニル又はアリール成分もまたR₁₃で説明したものと同様である。

R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記R₁₃で説明したものと同

テロ環基、あるいは、これらを部分的にでも有する基は、更に置換基を有してもよい。

例えばアルキル基又はシクロアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子及びヒドロキシル、アルコキシ、アルキルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、アリール、アリールオキシ、カルボキシル、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、カルバモイル、スルファモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、ニトロ、シアノ、アルコキシカルボニル、アシル、アシルオキシ等の各基が挙げられる。

アルキル基以外の基の置換基としては、上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

又、アリール基及びヘテロ環基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子及びアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルコキシカルボニル、アミノ、スルホニル、ニトロ、シアノ、カルボキシル等の各基

が挙げられる。

又、 R_{12} と R_9 が互いに結合して形成されてもよい5員環、6員環としては、クロマン環等が、スピロ環としては、スピロビクマラン環等が挙げられる。

又、 R_9 と R_{10} 又は R_9 と R_{10} が互いに結合して形成されてもよい5員環、6員環としては、インダン環、クマラン環、ナフタレン環、クロマン環等が、スピロ環としては、スピロビインダン環、スピロビクマラン環、スピロビクロマン環等が挙げられる。

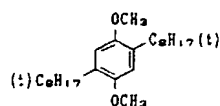
これらの化合物は、米国特許 3,432,300号、同 3,573,050号、同 3,574,627号、同 3,700,455号、同 3,764,337号、同 3,935,016号、同 3,982,944号、同 4,254,216号、特公昭48-31625号、同54-12337号、特開昭51-152225号、同53-17729号、同53-17729号、同53-20327号、同54-145530号、同55-6321号、同55-21004号、英国特許 1,347,556号、英国特許公開 2,062,888号、同 2,066,975号、同 2,077,455号等に記載された化

合物を含む。

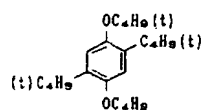
以下に一般式〔A-Ⅲ〕で表される化合物の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

以下余白

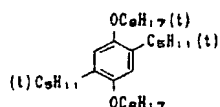
Ⅲ-1



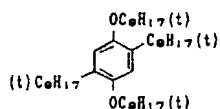
Ⅲ-2



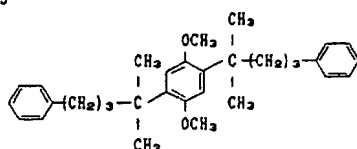
Ⅲ-3



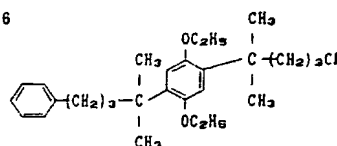
Ⅲ-4



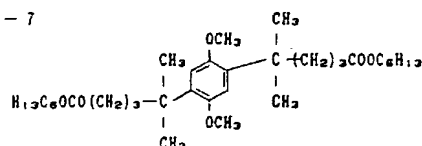
Ⅲ-5



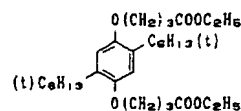
Ⅲ-6



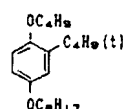
Ⅲ-7



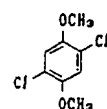
Ⅲ-8



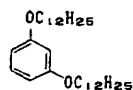
Ⅲ-9



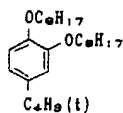
Ⅲ-10



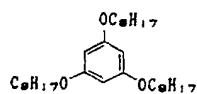
III-11



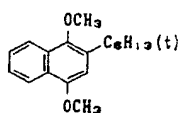
III-12



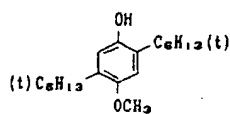
III-13



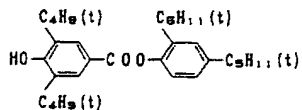
III-14



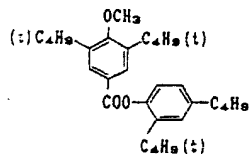
III-15



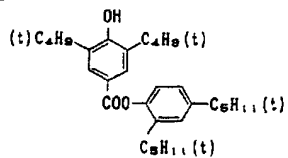
III-20



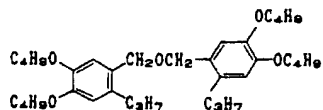
III-21



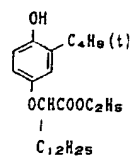
III-22



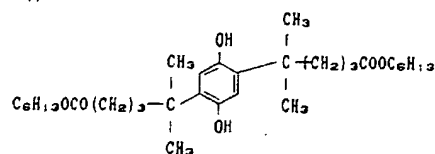
III-23



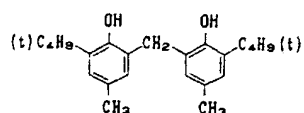
III-16



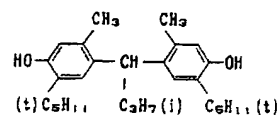
III-17



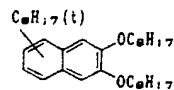
III-18



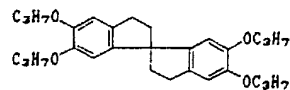
III-19



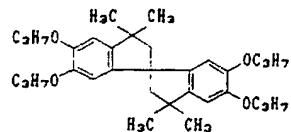
III-24



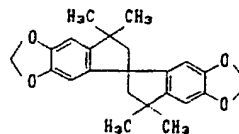
III-25



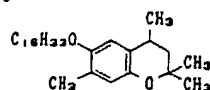
III-26



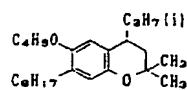
III-27



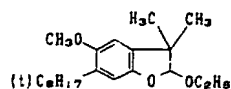
III-28



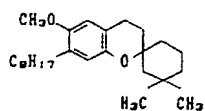
III-29



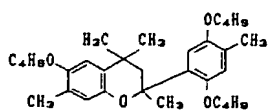
III-30



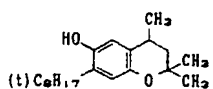
III-31



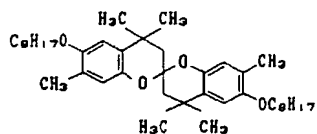
III-32



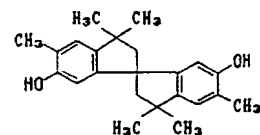
III-33



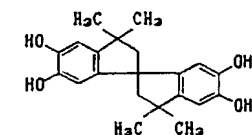
III-39



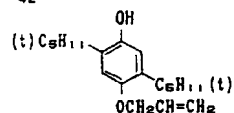
III-40



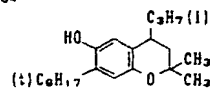
III-41



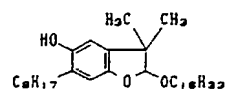
III-42



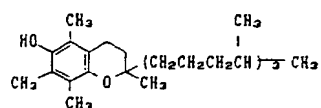
III-34



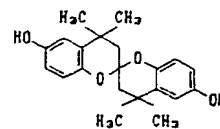
III-35



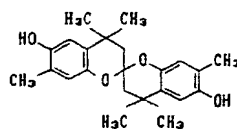
III-36



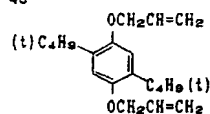
III-37



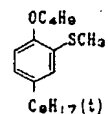
III-38



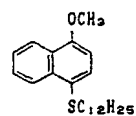
III-43



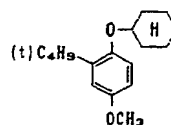
III-44



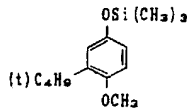
III-45



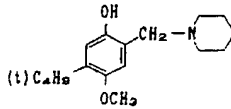
III-46



III-47



III-48



以下余白

本発明の一般式〔A-I〕、一般式〔A-II〕及び一般式〔A-III〕で表される化合物は少なくとも2種を併用することで良好な効果を示すが、好ましい併用としては一般式〔A-I〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-II〕で表される化合物の少なくとも1種；一般式〔A-I〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも1種；一般式〔A-II〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも1種；又は一般式〔A-I〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-II〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも1種と一般式〔A-III〕で表される化合物の少なくとも1種；のいずれかの併用である。

本発明の一般式〔A-I〕、一般式〔A-II〕及び一般式〔A-III〕で表される化合物（以下、本発明の化合物という。）の使用量は、本発明のシアンカプラーに対して5～400モル％が好ましく、より好ましくは10～300モル％である。

又、本発明の上記化合物は、他の種類の画像安定剤と併用することもできる。

これら本発明の化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料中の特にマゼンタ色素画像が形成される層又は、その隣接層に存在させることが好ましい。

本発明の化合物をハロゲン化銀カラー写真感光材料中に含有させるのに有効な方法としては、種々の方法が用いられるが、前述の本発明のカプラーをハロゲン化銀写真感光材料中に含有させる方法と同様の方法を用いることができ、必要に応じてカプラーと共に、又は別々に分散して層中に含有させることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、通常は写真用カプラーとしてマゼンタ、イエロー及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は重

点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、及び／又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、或いはイラジェーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばカブリ防止剤、現像促進剤、現像遅

延剤、漂白促進剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、蛍光増白剤、色画像褪色防止剤、帯電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、湿潤剤等を用いることができる。(リサーチ・ディスクロージャー誌 17643号を参照できる。)

更に融合カプラー及び現像主薬の酸化物とのカブリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感材のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体は、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス版、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム等があり、反射層を併用してもよい。

これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて

添加剤を含有せしめることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の処理方法については特に制限はなく、通常知られている、あらゆる処理方法が適用できる。例えば、その代表的なものとしては、発色現像後、漂白定着処理を行い、必要なら更に水洗及び／又は安定処理を行う方法、発色現像後、漂白と定着を分離して行い必要に応じて更に水洗及び／又は安定処理を行う方法、いずれの方法を用いて処理してもよいが、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発色現像、漂白定着、水洗(又は安定化)の工程で迅速に処理されるのに適している。

[実施例]

以下、本発明の具体的実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体に、下記の各層を支持体側より順次塗設して単色カラー写真感光材料を作成し、試料 1 を得た。

層 1: 乳剤層

適宜選択される。

本発明において用いられる乳剤層及びその他の構成層の塗設には、ディッピング塗布、エアードクター塗布、カーテン塗布、ホッパー塗布等種々の塗布方法を用いることができる。また、米国特許 2,781,791号、同 2,941,898号に記載の方法による 2 層以上の同時塗布法を用いることもできる。

本発明においては各乳剤層の塗設位置を任意に定めることができるが、支持体側から順次青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の配列とすることが好ましい。

本発明の感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更に、フィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を構成層として適宜組合わせて用いることができる。これらの構成層には結合剤として、親水性コロイドを用いることができ、ゼラチンが好ましく用いられる。又その層中には前記乳剤層中の説明で挙げた種々の写真用

下記比較シアンカプラー(C-a) 0.48 g/m²、塩臭化銀乳剤(臭化銀含有率 70%)を銀に換算して 0.35 g/m²、ジブチルフタレートを 0.30 g/m²及びゼラチンを 1.5 g/m²の塗布付量となるように塗設した。

層 2: 中間層(紫外線吸収剤含有層)

紫外線吸収剤(UV-1)を 0.3 g/m²、ジブチルフタレートを 0.3 g/m²、ゼラチンを 1.2 g/m²の塗布付量となるように塗設した。

層 3: 保護層

ゼラチンを 0.8 g/m²の塗布付量となるように塗設した。

なお、硬膜剤として 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウムを層 2、層 3 にゼラチン 1 g 当り 0.012 g になるように添加した。

上記第 1 層の比較シアンカプラー(C-a)を、比較シアンカプラー(C-a)と等モルの表 1 に示したシアンカプラーに換え、また、本発明の化合物を表 1 に示したように添加したほかは全て

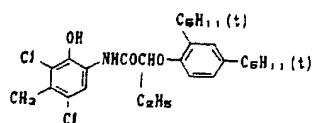
表 1

試料 No	シアン カブラー	化 合 物					
		[A-I]		[A-II]		[A-III]	
		種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量
1 (比較)	C-a	—	—	—	—	—	—
2 (比較)	C-a	I-27	1.0	II-65	1.0	—	—
3 (比較)	C-b	—	—	—	—	—	—
4 (比較)	C-b	I-27	1.0	—	—	III-3	1.0
5 (比較)	C-2	—	—	—	—	—	—
6 (比較)	C-2	I-27	2.0	—	—	—	—
7 (比較)	C-2	—	—	—	—	III-2	2.0
8 (本発明)	C-2	I-27	1.0	II-60	1.0	—	—
9 (本発明)	C-2	I-27	1.0	—	—	III-3	1.0
10 (本発明)	C-2	I-28	1.0	II-65	1.0	III-2	1.0
11 (比較)	C-88	—	—	—	—	—	—
12 (本発明)	C-88	I-30	1.0	II-16	1.0	—	—
13 (本発明)	C-88	—	—	II-60	1.0	III-26	1.0
14 (比較)	C-122	—	—	—	—	—	—
15 (本発明)	C-122	I-27	1.0	II-65	1.0	—	—
16 (本発明)	C-122	I-27	1.0	—	—	III-3	1.0
17 (本発明)	C-122	I-30	1.0	II-60	1.0	—	—
18 (本発明)	C-122	—	—	II-60	1.0	III-40	1.0

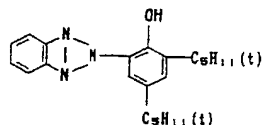
試料1と同様にして試料2～18を作成した。

表1の本発明の化合物の添加量は用いたシアンカブラー1モル当りのモル数で示した。

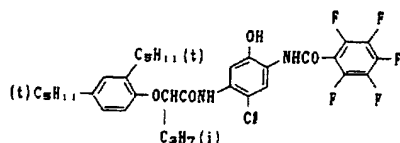
C-a



UV-1



C-b



上記感光材料試料1～18の各々を光学ウェッジを通し露光後、次の工程で処理した。

[処理工程] (38℃)

発色現像	3分30秒
漂白定着	1分30秒
水洗	1分
乾燥	60℃～80℃ 2分

各処理液組成は、下記の通りである。

[発色現像液]

純水	800mℓ
ベンジルアルコール	15mℓ
硫酸ヒドロキシルアミン	2.0g
臭化カリウム	1.0g
塩化ナトリウム	1.0g
亜硫酸カリウム	2.0g
トリエタノールアミン	2.0g
N-エチル-N-β-メタンスルホン アミドエチル-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	4.5g
1-ヒドロキシエチリンデン-1,	

1-ジホスホン酸 (60%水溶液) 1.5mℓ

炭酸カリウム 32g

Whitex BB (50%水溶液) 2mℓ

(螢光増白剤、住友化学工業社製)

純水を加えて1ℓとし、20%水酸化ナトリウム又は10%希硫酸でpH 10.1に調整した。

[漂白定着液]

純水 550mℓ

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄 (III)

アンモニウム塩 65g

チオ硫酸アンモニウム 85g

亜硫酸水素ナトリウム 10g

メタ重亜硫酸ナトリウム 2g

エチレンジアミンテトラ酢酸

2ナトリウム 20g

臭化ナトリウム 10g

純水を加えて1ℓとし、アンモニア水又は希硫酸でpH 7.0に調整する。

上記で処理された試料1～18について、日立製作所製320型自記分光光度計を用いて、分光吸

表 2

試料 No	D ₀	耐光性 残存率 %	耐熱湿性 残存率 %
1 (比較)	0.44	94	56
2 (比較)	0.44	95	60
3 (比較)	0.46	89	98
4 (比較)	0.47	90	99
5 (比較)	0.37	3	10
6 (比較)	0.38	20	30
7 (比較)	0.37	15	35
8 (本発明)	0.38	92	72
9 (本発明)	0.38	88	75
10 (本発明)	0.38	88	70
11 (比較)	0.36	4	62
12 (本発明)	0.36	88	88
13 (本発明)	0.36	90	87
14 (比較)	0.35	7	75
15 (本発明)	0.36	90	92
16 (本発明)	0.36	91	93
17 (本発明)	0.36	90	93
18 (本発明)	0.35	93	95

取極大波長 (λ_{max}) における反射濃度が 1.0 の時の 550 nm における反射濃度 (D_0) を測定した。

D_0 の値が小さいほど緑色領域での不整吸収が少なく色再現性に優れていることを意味する。

また、上記処理済試料をキセノンフェードメーターで 7 日間照射し、シアン色素画像の耐光性を調べる一方、各試料を 60℃、80%RH の高温、高湿の雰囲気下に 14 日間放置し、シアン色素画像の耐熱湿性を調べた。得られた結果を表 2 に示す。但し、色素画像の耐光性、耐熱湿性の評価は、初濃度 1.0 に対する耐光、耐熱湿試験後の色素の残存率 (パーセントで表示) で示す。

以下余白

表 2 より本発明のシアンカブラーは、 D_0 が小さく色再現性が優れているが、単独で用いた場合、画像保存性が極めて劣る欠点を有しているのに比べ、本発明の化合物を併用することで、耐光性、耐熱湿性とも大巾に向上し、実用上問題無い画像保存性となる。

実施例 2

ポリエチレンでラミネートした紙支持体 (酸化チタン含有量 2.7 g/m²) 上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、ハロゲン化銀カラー写真感光材料 (試料 19 ~ 30) を作製した。

層 1 … 1.2 g/m² のゼラチン、0.30 g/m² (銀に換算して、以下同じ) の青感性塩臭化銀乳剤 (塩化銀含有率 99.3 モル%)、0.50 g/m² のジオクチルフタレートに溶解した 0.80 g/m² のイエローカブラー (Y-a) を含有する層。

層 2 … 0.7 g/m² のゼラチンからなる中間層。

層 3 … 1.25 g/m² のゼラチン、0.22 g/m² の緑感性塩臭化銀乳剤 (塩化銀含有率 99.5 モル

%)、0.30 g/m² のジオクチルフタレートに溶解した 0.62 g/m² のマゼンタカブラー (M-a) を含有する層。

層 4 … 1.2 g/m² のゼラチンと 12 ag/m² の (AIC-1) からなる中間層。

層 5 … 1.4 g/m² のゼラチン、0.20 g/m² の赤感性塩臭化銀乳剤 (塩化銀含有率 99.7 モル%)、0.20 g/m² のジオクチルフタレートに溶解した表 3 (対ハロゲン化銀 33.3 モル%) に示したシアンカブラーと、試料により、表 3 に示した化合物を含有する層。

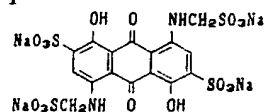
層 6 … 1.0 g/m² のゼラチン及び 0.2 g/m² のジオクチルフタレートに溶解した 0.3 g/m² の紫外線吸収剤 (UV-1) を含有する層。

層 7 … 0.5 g/m² のゼラチンを含有する層。

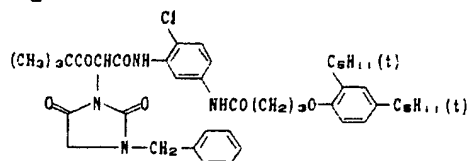
なお、硬膜剤として、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- α -トリアジンナトリウムを層 2、4 及び 7 中に、それぞれゼラチン 1 g 当たり 0.017 g になるように添加した。

特開平3-289654 (32)

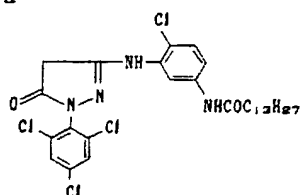
AIC-1



Y-a



M-a



以下余白

蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノ

スチルベンジスルホン酸誘導体) 1g

純水を加えて全量を 1 l とし、pH 10.2 に調整する。

<漂白定着液>

純水 800 m l

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄 (Ⅲ)

アンモニウム 2 水塩 60 g

エチレンジアミンテトラ酢酸 3 g

チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液) 100 m l

亜硫酸アンモニウム (40% 溶液) 27.5 m l

水を加えて全量を 1 l とし、炭酸カリウム又は水酢酸で pH 5.7 に調整する。

<安定化液>

純水 800 m l

5-クロロ-2-メチル-4-

イソチアゾリン-3-オン 1 g

1-ヒドロキシエチリデン-

1, 1-ジホスホン酸 2 g

水を加えて 1 l とし、炭酸又は水酸化カリウム

上記感光材料試料 19 ~ 30 の各々を光学ウェッジを通し露光後、次の工程で処理した。

処理工程

	温度	時間
発色現像	34.7 ± 0.3 °C	45 秒
漂白定着	34.7 ± 0.5 °C	45 秒
安定化	30 ~ 34 °C	90 秒
乾燥	60 ~ 80 °C	60 秒

各処理液の組成は下記の通りである。

<発色現像液>

純水	800 m l
トリエタノールアミン	8 g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	5 g
塩化カリウム	2 g
N-エチル-N-β-メタンスル	
ホンアミドエチル-3-メチル-	
4-アミノアニリン硫酸塩	5 g
テトラボリリン酸ナトリウム	2 g
炭酸カリウム	30 g
亜硫酸カリウム	0.2 g

で pH を 7.0 に調整する。

試料 19 ~ 30 を実施例 1 と同様にしてシアンの色素画像の耐久性を調べる試験を行った。

結果を表 4 に示す。

以下余白

表 3

試料 No	シアン カブラー	化 合 物					
		[A-I]		[A-II]		[A-III]	
		種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量
19 (比較)	C-2	—	—	—	—	—	—
20 (比較)	C-109	—	—	—	—	—	—
21 (比較)	C-113	—	—	—	—	—	—
22 (比較)	C-114	—	—	—	—	—	—
23 (比較)	C-123	—	—	—	—	—	—
24 (本発明)	C-2	I-30	1.0	—	—	III-1	1.0
25 (本発明)	C-109	I-27	1.0	II-40	1.0	—	—
26 (本発明)	C-113	I-33	1.0	II-60	1.0	—	—
27 (本発明)	C-114	—	—	II-65	1.0	III-40	1.0
28 (本発明)	C-123	I-27	1.0	—	—	III-4	1.0
29 (本発明)	C-123	—	—	II-60	1.0	III-26	1.0
30 (本発明)	C-123	I-33	1.0	II-65	1.0	III-40	1.0

本発明の化合物の添加量はシアンカブラー
1 モル当りのモル数で示す。

有効であることがわかる。

更に本発明の試料は、シアン色素の変色、褪色
が極めて少なく、耐光試験後の全体のカラー写真
感光材料としてイエロー、マゼンタカブラーとの
カラーバランスも良く、色再現性の極めて良好な
状態を保っていた。

実施例 3

酸化チタンを含むポリエチレンで表面を被覆し、
裏面をポリエチレンで表面を被覆した厚さ 135 μ
m の紙支持体上の表面に、下記に示す第 1 層～第
7 層を、裏面にバック層を塗設し、カラー感光材
料を作成した。

表中、添加量は g/m² で示す。但し、ハロゲン
化銀乳剤は銀換算値である。

第 7 層 (保護層)	添加量
ゼラチン	1.0
二酸化珪粉末 (平均粒径 3 μ m)	0.03
第 6 層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.6
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.2

表 4

試料 No	耐 光 性 残 存 率 %	耐 熱 湿 性 残 存 率 %
19 (比較)	3	8
20 (比較)	12	65
21 (比較)	4	30
22 (比較)	10	58
23 (比較)	4	65
24 (本発明)	88	85
25 (本発明)	93	95
26 (本発明)	88	90
27 (本発明)	90	92
28 (本発明)	91	90
29 (本発明)	90	91
30 (本発明)	95	94

この結果から、本発明に係るシアンカブラーの
単独使用では耐光性、耐熱湿性は著しく悪いが、
本発明の化合物を 2 種以上併用することで、本発
明に係るシアンカブラーの色素画像安定に極めて

紫外線吸収剤 (UV-2)	0.2
混色防止剤 (HQ-1)	0.01
DNP	0.2
PVP	0.03
イラジエーション防止染料 (AI-2)	0.065

第 5 層 (赤感層)

ゼラチン	1.40
増感色素 (D-3) で分光増感された	
赤感性ハロゲン化銀乳剤	0.24
シアンカブラー (C-a)	0.40
ステイン防止剤 (HQ-1)	0.01
HB-1	0.30

第 4 層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.30
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.40
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.40
混色防止剤 (HQ-1)	0.03
DNP	0.40

第 3 層 (緑感層)

ゼラチン	1.40
------	------

増感色素(D-2)で分光増感された	
緑感性ハロゲン化銀乳剤	0.27
マゼンタカプラー(M-b)	0.35
イエローカプラー(Y-c)	0.12
色素画像安定化剤(ST-3)	0.20
色素画像安定化剤(ST-4)	0.10
ステイン防止剤(HQ-1)	0.01
HB-2	0.30
イラジエーション防止染料(AI-1)	0.01

第2層(中間層)

ゼラチン	1.20
混色防止剤(HQ-1)	0.12
DIDP	0.15

第1層(青感層)

ゼラチン	1.30
増感色素(D-1)で分光増感された	
青感性ハロゲン化銀乳剤	0.30
イエローカプラー(Y-b)	0.80
色素画像安定化剤(ST-1)	0.30
色素画像安定化剤(ST-2)	0.20

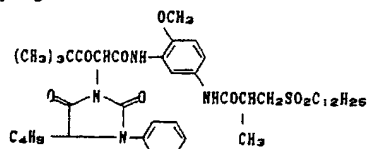
ステイン防止剤(HQ-1)	0.02
HB-2	0.20
イラジエーション防止染料(AI-3)	0.063
バック層(保護層)	
ゼラチン	3.00
界面活性剤(S-2)	0.01
硬膜剤(H-1)	0.07
シリカ(平均粒径5 μ m)	0.3

尚、乳剤層側の塗布助剤として界面活性剤(S-1)、(S-2)及び硬膜剤として(H-1)、(H-2)を使用した。

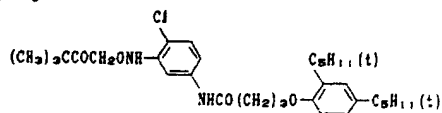
上記の構成を基準に、表5に示すように第5層のシアンカプラーを変化させ、また、本発明の化合物を添加して試料31～40を作成した。

以下余白

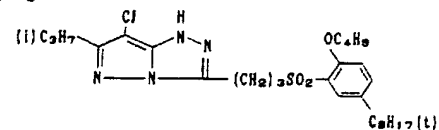
Y-b



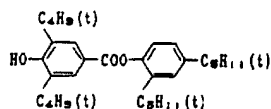
Y-c



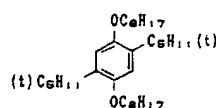
M-b



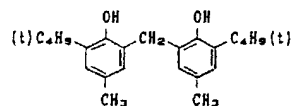
ST-1



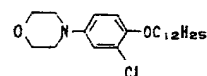
ST-2



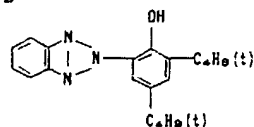
ST-3



ST-4



UV-2



$$C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$$
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ (\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \quad (\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

試料 No	シアン カブラ ー	化 合 物					
		〔A-I〕		〔A-II〕		〔A-III〕	
		種 類	添加量	種 類	添加量	種 類	添加量
31 (比較)	C-a	—	—	—	—	—	—
32 (比較)	C-b	—	—	—	—	—	—
33 (比較)	C-2	—	—	—	—	—	—
34 (比較)	C-88	—	—	—	—	—	—
35 (比較)	C-109	—	—	—	—	—	—
36 (本発明)	C-2	I-27	1.0	II-65	1.0	—	—
37 (本発明)	C-88	I-27	1.0	—	—	III-3	1.0
38 (本発明)	C-109	—	—	II-60	1.0	III-40	1.0
39 (本発明)	C-109	I-38	1.0	—	—	III-1	1.0
40 (本発明)	C-109	I-27	1.0	II-65	1.0	III-40	1.0

- 659 -

上記試料に1インチに175線の網点で網点面積を0%から100%まで変化させた白黒透過ネガを真空密着し露光した。

露光時の光源は蛍光灯を用い、色分解フィルターとして青、緑、赤それぞれコグクラッテンフィルターNo. 47 B、No. 61、No. 29を使用した。

次に下記の処理工程に従って処理を行った。

処理工程

	温度	時間
発色現像	39.8℃	2分
漂白定着	33℃	45秒
安定化	33℃	3分
乾燥	70℃	1分

各処理液の組成は下記の通りである。

<発色現像液>

ヒドロキシルアミン・硫酸塩	2.0 g
炭酸カリウム	25.0 g
塩化ナトリウム	0.1 g
臭化ナトリウム	0.2 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g

亜硫酸アンモニウム 3.0 g

蛍光増白剤(4,4'-ジアミノ

スチルベンジスルホン酸誘導体) 1.5 g

水を加えて1ℓとし、硫酸又は水酸化カリウムにてpHを7.0に調整。

得られた処理済試料を下記に示す方法でシアン発色色素の色調評価を行った。

結果を表6に示す。

以下余白

ベンジルアルコール 10.0 mℓ

N-エチル-N-β-ヒドロキシルエチル

4-アミノアニリン硫酸塩 4.5 g

水を加えて全量を1ℓとし、水酸化ナトリウムを用いてpH 10.15に調整。

<漂白定着液>

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)

ナトリウム塩 60 g

チオ硫酸アンモニウム 100 g

重亜硫酸ナトリウム 20 g

水を加えて1ℓとし、硫酸を用いてpH 7.0に調整。

<安定化液>

5-クロロ-2-メチル-4-

イソチアゾリン-3-オン 1.0 g

エチレングリコール 1.0 g

1-ヒドロキシエチリデン-

1,1-ジホスホン酸 2.0 g

エチレンジアミンテトラ酢酸 1.0 g

水酸化アンモニウム(70%水溶液) 3.0 g

シアン色調評価

仕上り網点画像のシアン単色発色部の色調を目視で印刷インキ色見本と比較し、色調を以下のグレードで評価した。

グレード	色調
1	劣 ↑ 印刷インキと異なり、 許容不可のレベル
2	
3	
4	
5	
6	許容のレベル
7	
8	印刷インキに近く、 良好なレベル ↓ 優
9	
10	

また上記各処理済試料をキセノンフェードメーター(7万ルクス)で24時間照射し、シアン色素画像の耐光性を調べた。

得られた結果を表6に示す。

特開平3-289654(37)

表 6

試 料 No.	色 調 の グ レード	耐 熱 湿 性 残 存 率 %
31 (比 較)	3	99
32 (比 較)	6	98
33 (比 較)	9	24
34 (比 較)	9	32
35 (比 較)	8	50
36 (本 発 明)	9	93
37 (本 発 明)	9	93
38 (本 発 明)	8	96
39 (本 発 明)	8	96
40 (本 発 明)	8	98

表6より、本発明に係るシアンカラーを用いることで印刷のシアンインキに近い良好な色調が得られ、本発明の化合物を2種以上併用することで、実用上問題ない耐光性のレベルを達成できることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、分光吸収特性に優れた鮮明なシアン色素画像を形成することができ、カラーブルーフにおいては、印刷インキに近似の色調再現を得られる。

更に光、熱、湿度に対し安定なシアン画像を得ることができる。

出願人 コニカ株式会社

代理人 岩間 芳雄

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)